



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111315792 A

(43)申请公布日 2020.06.19

(21)申请号 201880069985.X

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

(22)申请日 2018.10.01

代理人 夏正东

(30)优先权数据

1715831.2 2017.09.29 GB

(51)Int.Cl.

G08F 295/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B32B 27/32(2006.01)

2020.04.27

B32B 27/36(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

G08F 297/06(2006.01)

PCT/EP2018/076561 2018.10.01

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/063836 EN 2019.04.04

(71)申请人 界面聚合物有限公司

地址 英国拉夫伯勒

(72)发明人 C·凯 P·斯科特 S·瓦丁顿

S·莫里斯

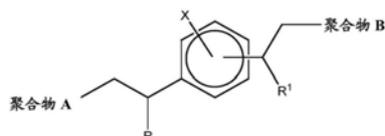
权利要求书3页 说明书10页

(54)发明名称

聚烯烃对聚酯的改进粘合

(57)摘要

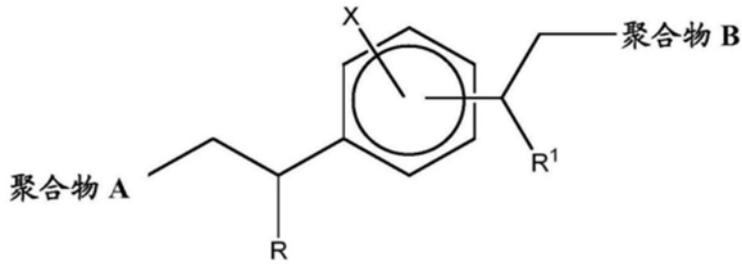
下述结构的嵌段共聚物在聚乙烯或聚对苯二甲酸乙二醇酯中作为添加剂改进聚乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯的共挤出层之间粘合性的用途和由这种用途衍生的层压薄膜:



其中R和R¹可以

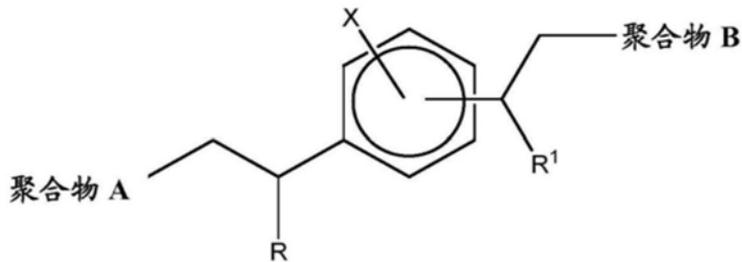
相同或者不同,并且各自独立地表示烷基或者芳基,X可以是氢或者C₁-C₂₀烷基,其可以是直链或支链的,并且其中结合到聚合物B上的芳环取代基位于结合到聚合物A上的芳环取代基的间位或对位,和其中聚合物A是乙烯的聚合物(或共聚物),和聚合物B是选自醋酸乙烯酯,C₁-C₉丙烯酸酯,丙烯酸及其混合物中的单体的聚合物。

1. 下述结构的嵌段共聚物:



其中R和R¹可以相同或者不同,并且各自独立地表示烷基或者芳基,X可以是氢或者C₁-C₂₀烷基,其可以是直链或支链的并且其中结合到聚合物B上的芳环取代基位于结合到聚合物A上的芳环取代基的间位或对位,和其中聚合物A是乙烯的聚合物(或共聚物),和聚合物B是醋酸乙烯酯的聚合物。

2. 下述结构的嵌段共聚物在聚乙烯或聚对苯二甲酸乙二醇酯中作为添加剂改进聚乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯的共挤出层之间粘合性的用途:

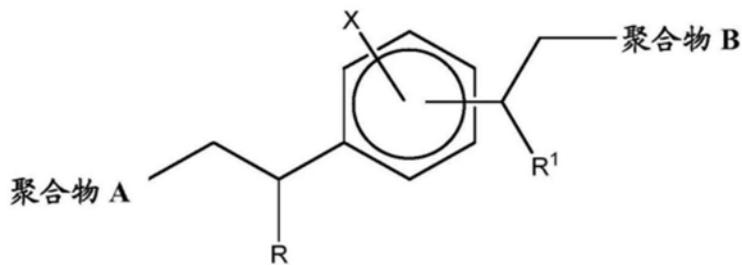


其中R和R¹可以相同或者不同,并且各自独立地表示烷基或者芳基,X可以是氢或者C₁-C₂₀烷基,其可以是直链或支链的,并且其中结合到聚合物B上的芳环取代基位于结合到聚合物A上的芳环取代基的间位或对位,和其中聚合物A是乙烯的聚合物(或共聚物),和聚合物B是选自醋酸乙烯酯,C₁-C₉丙烯酸酯,丙烯酸及其混合物中的单体的聚合物。

3. 权利要求2的用途,其中在聚乙烯层内包括该嵌段共聚物。

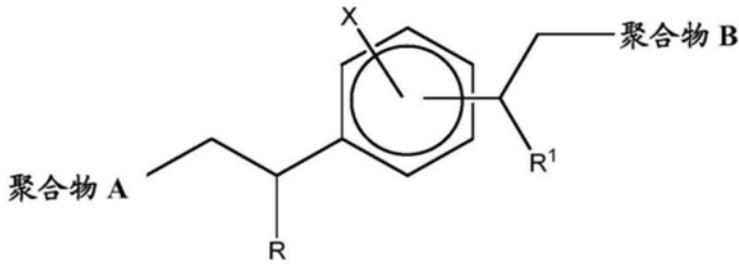
4. 权利要求2的用途,其中在聚对苯二甲酸乙二醇酯层内包括该嵌段共聚物。

5. 一种聚乙烯,其含有0.1wt%至15wt%下述结构的嵌段共聚物:



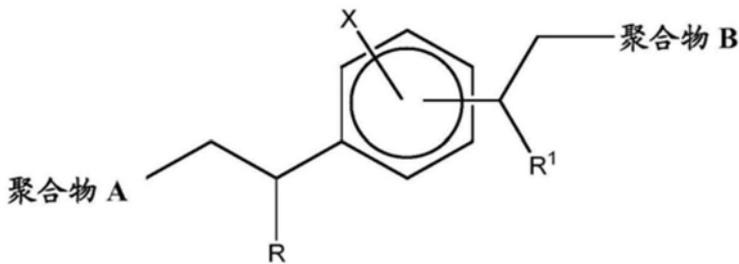
其中R和R¹可以相同或者不同,并且各自独立地表示烷基或者芳基,X可以是氢或者C₁-C₂₀烷基,其可以是直链或支链的,并且其中结合到聚合物B上的芳环取代基位于结合到聚合物A上的芳环取代基的间位或对位,和其中聚合物A是乙烯的聚合物(或共聚物),和聚合物B是选自醋酸乙烯酯,C₁-C₉丙烯酸酯,丙烯酸及其混合物中的单体的聚合物。

6. 一种聚对苯二甲酸乙二醇酯,其含有0.1wt%至15wt%下述结构的嵌段共聚物:



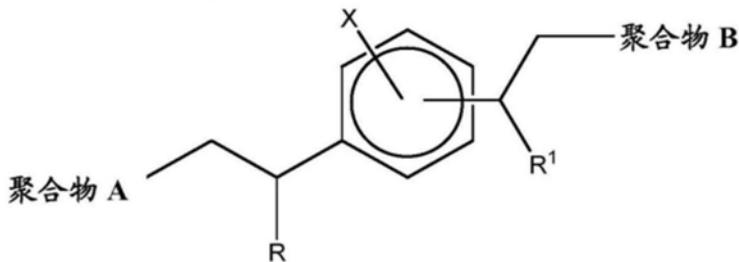
其中R和R¹可以相同或者不同,并且各自独立地表示烷基或者芳基,X可以是氢或者C₁-C₂₀烷基,其可以是直链或支链的,并且其中结合到聚合物B上的芳环取代基位于结合到聚合物A上的芳环取代基的间位或对位,和其中聚合物A是乙烯的聚合物(或共聚物),和聚合物B是选自醋酸乙烯酯,C₁-C₉丙烯酸酯,丙烯酸及其混合物中的单体的聚合物。

7.一种层压体,其包括粘结到聚对苯二甲酸乙二醇酯层上的聚乙烯层,其中至少一层含有下述结构的嵌段共聚物:



其中R和R¹可以相同或者不同,并且各自独立地表示烷基或者芳基,X可以是氢或者C₁-C₂₀烷基,其可以是直链或支链的,并且其中结合到聚合物B上的芳环取代基位于结合到聚合物A上的芳环取代基的间位或对位,和其中聚合物A是乙烯的聚合物(或共聚物),和聚合物B是选自醋酸乙烯酯,C₁-C₉丙烯酸酯,丙烯酸及其混合物中的单体的聚合物。

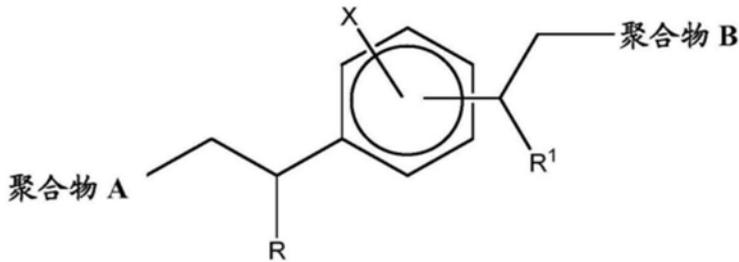
8.一种粘结到聚乙烯层上的纸层,其中所述聚乙烯层又粘结到聚对苯二甲酸乙二醇酯层上,其中聚乙烯层和聚对苯二甲酸乙二醇酯层中的至少一层含有下述结构的嵌段共聚物:



其中R和R¹可以相同或者不同,并且各自独立地表示烷基或者芳基,X可以是氢或者C₁-C₂₀烷基,其可以是直链或支链的,并且其中结合到聚合物B上的芳环取代基位于结合到聚合物A上的芳环取代基的间位或对位,和其中聚合物A是乙烯的聚合物(或共聚物),和聚合物B是选自醋酸乙烯酯,C₁-C₉丙烯酸酯,丙烯酸及其混合物中的单体的聚合物。

9.权利要求8的层压体作为食品和饮料用包装材料的用途。

10.生产聚乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯的层压体的方法,该方法包括共挤出聚乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯的层,其中至少一层含有下述结构的嵌段共聚物:



其中R和R¹可以相同或者不同,并且各自独立地表示烷基或者芳基,X可以是氢或者C₁-C₂₀烷基,其可以是直链或支链的,并且其中结合到聚合物B上的芳环取代基位于结合到聚合物A上的芳环取代基的间位或对位,和其中聚合物A是乙烯的聚合物(或共聚物),和聚合物B是选自醋酸乙烯酯,C₁-C₉丙烯酸酯,丙烯酸及其混合物中的单体的聚合物。

11. 权利要求1-8任何一项的材料,其中R和R¹基团各自独立地表示具有1至4个碳原子的烷基。

12. 权利要求1-8和11任何一项的材料,其中结合到聚合物B上的芳环取代基位于结合到聚合物A上的芳环取代基的间位。

13. 权利要求1-8,11和12任何一项的材料,其中通过茂金属催化乙烯任选地与其他烯烃-1化合物一起的聚合,生产本发明的嵌段共聚物中的嵌段A。

14. 权利要求1-8,11-13任何一项的材料,其中嵌段A的数均分子量(M_n)范围为1000至10,000。

15. 权利要求14的材料,其中嵌段A的分子量分布M_w/M_n为约1至约3,优选约2。

16. 权利要求1-8和11-15任何一项的材料,其中通过自由基催化聚合醋酸乙烯酯,生产嵌段B。

17. 权利要求16的材料,其中嵌段B的分子量(M_n)范围为1000至20,000,优选范围为3000至6000。

18. 权利要求17的材料,其中嵌段B的分子量分布(M_w/M_n)范围为1.5至3.5,更优选2至3。

19. 权利要求11-18任何一项的材料,其中聚对苯二甲酸乙二醇酯是均聚对苯二甲酸乙二醇酯或由苯二甲酸的混合物形成的共聚物。

20. 权利要求19的材料,其中在本发明层压体中所使用的聚对苯二甲酸乙二醇酯的特性粘度(IV)范围为0.72至0.88dL/g。

21. 权利要求11-20任何一项的材料,其中聚乙烯是中密度聚乙烯,低密度聚乙烯或线性低密度聚乙烯。

22. 权利要求7的层压体,其包括在具有聚对苯二甲酸乙二醇酯层的两个表面上提供的聚乙烯层。

23. 一种层压体,其包括层压到纸张或纸板上的权利要求22的层压体。

24. 权利要求23的层压体,其中所使用的原纸或纸板的基重范围为180至500g/m²。

25. 权利要求23或24的材料,其中纸张选自白卡纸,杯子原料原纸,马尼拉纸板,硬纸板,和合成纸。

26. 一种包括聚乙烯或聚对苯二甲酸乙二醇酯的母料,其含有30至70wt%权利要求1或2的嵌段共聚物。

聚烯烃对聚酯的改进粘合

[0001] 本发明涉及新型嵌段共聚物及其在改进聚酯和聚烯烃之间,尤其在聚乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯之间,特别地在聚乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯的共挤出膜之间粘合性的用途,所述共挤出膜可典型地与纸层结合用作包装材料以生产无菌包装。

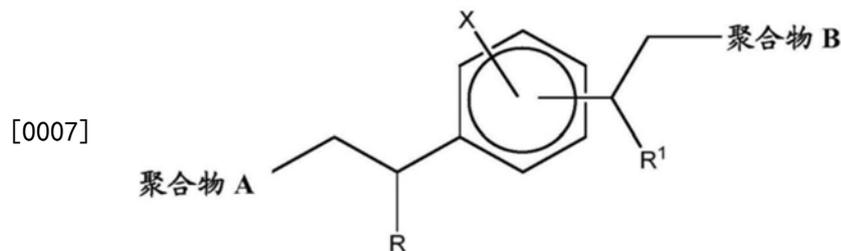
[0002] 包装材料的要求是变化的,它们必须按照包装线上的要求发挥作用,它们必须结实且轻质以耐受储存、运输和在货架上展示。此外,由其形成的包装必须具有例如对湿气和蒸气的阻挡性能,可印刷,且还必须容易打开以允许包装材料的使用。塑料膜,纸张和卡片是常用于包装的材料,和由于某些膜具有特定的性能(例如,蒸气阻挡),因此它们不可能具有其他所需的性能(例如,可密封性)。因此,通常使用含两层或更多层不同材料的包装材料,以便获得所需性能的组合。重要的是不同层对彼此具有良好的粘合性,以防止在材料使用过程中脱层。

[0003] Du Pont的技术研究员I Hwa Lee撰写的标题为“粘结“不可结合”聚合物”的白皮书表明了开发包装材料中遇到的难题。

[0004] 在其图2中,白皮书表明聚乙烯(LDPE和HDPE)和聚酯对彼此具有差的粘合性。聚乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯另外具有其他所需的性能,和因此在实践中使用衔接层,例如来自Dow的Amplify TY Functional Polymers,将两种材料粘结在一起。

[0005] 在包装中所使用的不同聚合物可能彼此不相容,这意味着包装材料不可能回收或者要求特殊的回收技术。包装材料中层数的任何减少可以促进回收,和我们也已发现,本发明使得以前不可能回收的聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚乙烯的层压体能够回收。

[0006] 在PCT申请公布WO 2017/046009中,我们描述了具有下述通式结构的双链段的嵌段共聚物。



[0008] 其中R和R¹可以相同或者不同,并且各自独立地表示烷基或者芳基,X可以是氢或者C₁-C₂₀烷基,其可以是直链或支链的,并且其中结合到聚合物B上的芳环取代基位于结合到聚合物A上的芳环取代基的间位或对位,和其中聚合物A是通过茂金属催化形成的非极性聚合物(或共聚物),和聚合物B是通过极性单体(任选地与非极性聚合物一起来形成共聚物链段)的自由基催化形成的聚合物。

[0009] 据说这些材料可用作聚合物体系,尤其聚合物混合物的添加剂,其中它们将改进聚合物的相容性和/或对聚合物起到特定的表面效果,例如给可用于包装膜的聚烯烃材料提供可印刷或可上漆的表面。

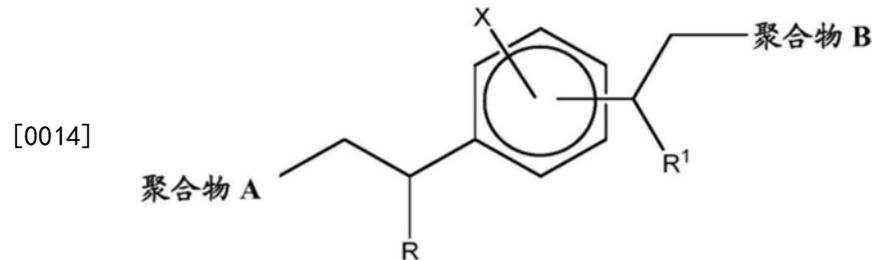
[0010] 已知聚乙烯膜具有优良的湿气阻挡性能,这使得它们尤其可用于包装食品与饮料。然而,聚乙烯膜的气体阻挡性能差。因此,已知将聚乙烯膜层压到聚酯膜,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上,所述聚酯膜将提供层压膜气体阻挡性能。然而,聚乙烯膜和聚酯膜在共

挤出工艺中没有很好地粘结在一起,和需要独立地生产膜,且在两种膜之间包括粘合剂或PET衔接层,例如获自Dow Chemicals的Amplify TY4351和4751,以确保它们在充足的强度下彼此粘结到一起,使得它们能尤其用作包装材料。典型的粘合剂包括其中极性单体,例如丙烯酸或马来酸酐接枝到聚合物主链上的接枝共聚物。因此,该材料是不可能通过共挤出聚乙烯膜和聚酯膜生产的三层材料。共挤出是其中两种或更多种材料同时挤出且彼此接触的技术,其中它们借助它们在熔体中的粘合性能而粘结在一起。

[0011] 美国专利9,670,383公开了纸基底/聚乙烯/聚对苯二甲酸乙二醇酯的三层层压体,它通过将聚对苯二甲酸乙二醇酯直接涂布到在纸张上预涂布的聚乙烯表面上的工艺来制造。在聚乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯层之间没有放置粘合剂层。然而,该工艺要求使用特定的熔体加工条件,其中包括将聚对苯二甲酸乙二醇酯挤出到已经在纸膜上形成的聚乙烯表面上,以便这两种聚合物没有共挤出。另外,聚乙烯表面例如通过电晕放电处理,以改进表面的粘合性能。此外,要求特殊的设备。

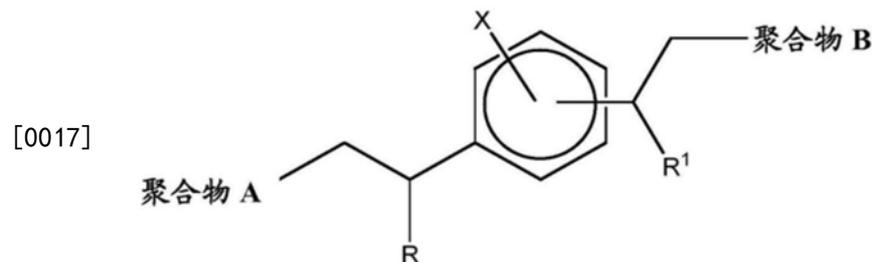
[0012] 通过共挤出生产许多塑料层压体尤其层状膜,其中挤出各材料层并使得在熔体中在一起,其中它们因其在熔体内的粘合性能而粘结在一起。这是经济且有效的工艺,然而,迄今为止在聚乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯之间通过熔体挤出不可能获得足够结实的粘结。我们现已发现若添加特定的嵌段共聚物到这些材料的一种或多种中,则可实现聚乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯的共挤出层之间改进的粘合。所得层状膜可在多层材料中用于提供所需的性能,且在聚乙烯层和聚对苯二甲酸乙二醇酯层之间不需要衔接层。

[0013] 本发明因此提供下述结构的嵌段共聚物:



[0015] 其中R和R¹可以相同或者不同,并且各自独立地表示烷基或者芳基,X可以是氢或者C₁-C₂₀烷基,其可以是直链或支链的,并且其中结合到聚合物B上的芳环取代基位于结合到聚合物A上的芳环取代基的间位或对位,其中聚合物A是乙烯的聚合物(或共聚物),和聚合物B是醋酸乙烯酯的聚合物。

[0016] 本发明进一步提供下述结构的嵌段共聚物作为聚乙烯或聚对苯二甲酸乙二醇酯中的添加剂的用途,以改进聚乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯层之间的粘合性,该层优选是共挤出的:

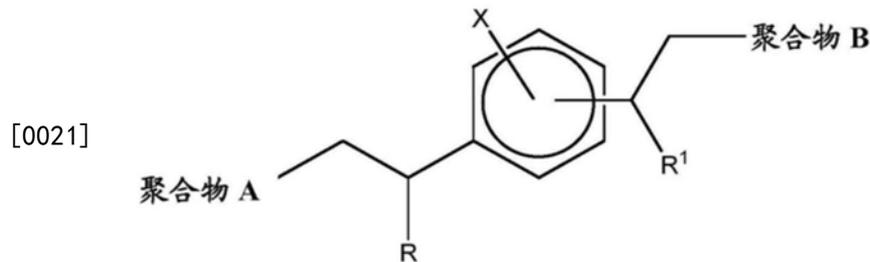


[0018] 其中R和R¹可以相同或者不同,并且各自独立地表示烷基或者芳基,X可以是氢或

者C₁-C₂₀烷基,其可以是直链或支链的,并且其中结合到聚合物B上的芳环取代基位于结合到聚合物A上的芳环取代基的间位或对位,其中聚合物A是乙烯的聚合物(或共聚物),和聚合物B是选自醋酸乙烯酯、C₁-C₉丙烯酸酯和丙烯酸及其混合物中的单体的聚合物。

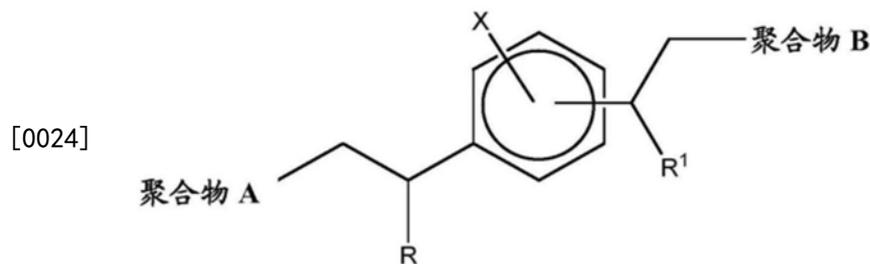
[0019] 可在聚乙烯层,聚对苯二甲酸乙二醇酯层内或者二者内包括该嵌段共聚物。

[0020] 在另一个实施方案中,本发明提供含0.1wt%至15wt%下述结构的嵌段共聚物的聚乙烯。



[0022] 其中R和R¹可以相同或者不同,并且各自独立地表示烷基或者芳基,X可以是氢或者C₁-C₂₀烷基,其可以是直链或支链的,并且其中结合到聚合物B上的芳环取代基位于结合到聚合物A上的芳环取代基的间位或对位,其中聚合物A是乙烯的聚合物(或共聚物),和聚合物B是选自醋酸乙烯酯、C₁-C₉丙烯酸酯和丙烯酸及其混合物中的单体的聚合物。

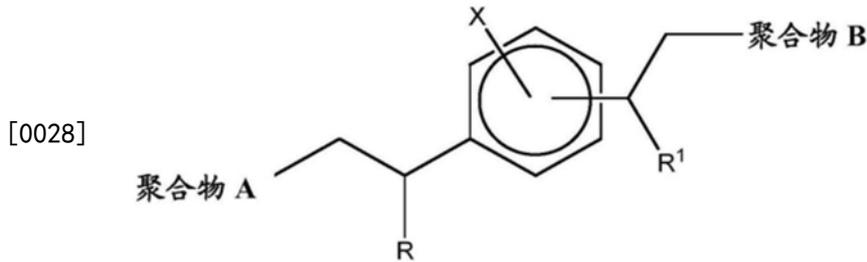
[0023] 在另一个实施方案中,本发明提供含0.1wt%至15wt%下述结构的嵌段共聚物的聚对苯二甲酸乙二醇酯。



[0025] 其中R和R¹可以相同或者不同,并且各自独立地表示烷基或者芳基,X可以是氢或者C₁-C₂₀烷基,其可以是直链或支链的,并且其中结合到聚合物B上的芳环取代基位于结合到聚合物A上的芳环取代基的间位或对位,其中聚合物A是乙烯的聚合物(或共聚物),和聚合物B是选自醋酸乙烯酯、C₁-C₉丙烯酸酯和丙烯酸及其混合物中的单体的聚合物。

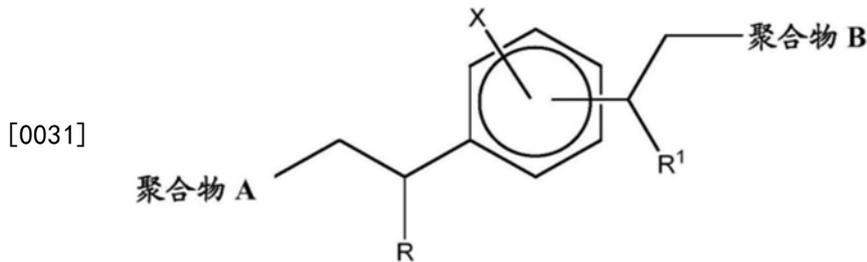
[0026] 可以采用在聚乙烯或聚对苯二甲酸乙二醇酯内嵌段共聚物的母料形式,将该嵌段共聚物提供给配制者。例如,母料可含有30%至70%的嵌段共聚物,优选的母料含有40%至60%的嵌段共聚物,可将其提供给配制者或者膜制造者以供掺入到本体聚合物内。本发明还包括可以采用粒料形式提供的这种母料。

[0027] 在进一步的实施方案中,本发明提供一种层压体,它包括粘结到聚对苯二甲酸乙二醇酯层上的聚乙烯层,其中至少一层含有下述结构的嵌段共聚物。



[0029] 其中R和R¹可以相同或者不同,并且各自独立地表示烷基或者芳基,X可以是氢或者C₁-C₂₀烷基,其可以是直链或支链的,并且其中结合到聚合物B上的芳环取代基位于结合到聚合物A上的芳环取代基的间位或对位,和其中聚合物A是乙烯的聚合物(或共聚物),和聚合物B是选自醋酸乙烯酯、C₁-C₉丙烯酸酯和丙烯酸及其混合物中的单体的聚合物。

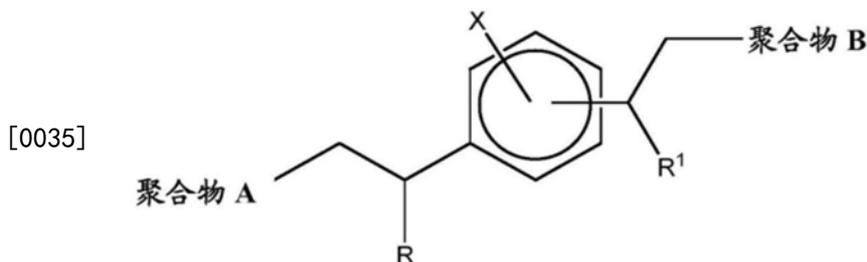
[0030] 在进一步的实施方案中,本发明提供一种层压体,它包括纸层,所述纸层粘结到聚乙烯层上,而聚乙烯层又粘结到聚对苯二甲酸乙二醇酯层上,其中聚乙烯层和聚对苯二甲酸乙二醇酯层中的至少一层含有下述结构嵌段嵌段共聚物。



[0032] 其中R和R¹可以相同或者不同,并且各自独立地表示烷基或者芳基,X可以是氢或者C₁-C₂₀烷基,其可以是直链或支链的,并且其中结合到聚合物B上的芳环取代基位于结合到聚合物A上的芳环取代基的间位或对位,和其中聚合物A是乙烯的聚合物(或共聚物),和聚合物B是选自醋酸乙烯酯、C₁-C₉丙烯酸酯和丙烯酸及其混合物中的单体的聚合物。

[0033] 本发明还提供这种层压体作为包装材料,尤其用于食品和饮料的无菌包装的用途。

[0034] 在进一步的实施方案中,本发明提供生产聚乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯的层压体的方法,该方法包括共挤出聚乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯的层,其中至少一层含有下述结构的嵌段共聚物。



[0036] 其中R和R¹可以相同或者不同,并且各自独立地表示烷基或者芳基,X可以是氢或者C₁-C₂₀烷基,其可以是直链或支链的,并且其中结合到聚合物B上的芳环取代基位于结合到聚合物A上的芳环取代基的间位或对位,和其中聚合物A是乙烯的聚合物(或共聚物),和聚合物B是选自醋酸乙烯酯、C₁-C₉丙烯酸酯和丙烯酸及其混合物中的单体的聚合物。

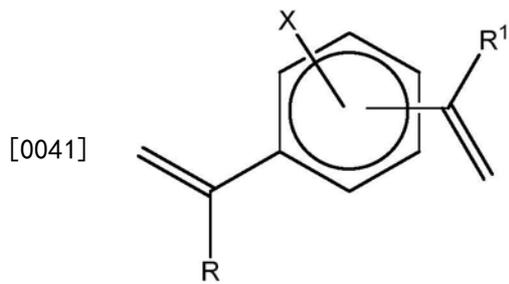
[0037] 优选地,R和R¹基团各自独立地表示具有1至4个碳原子的烷基。更优选,R和R¹相同

且最优选均是甲基。

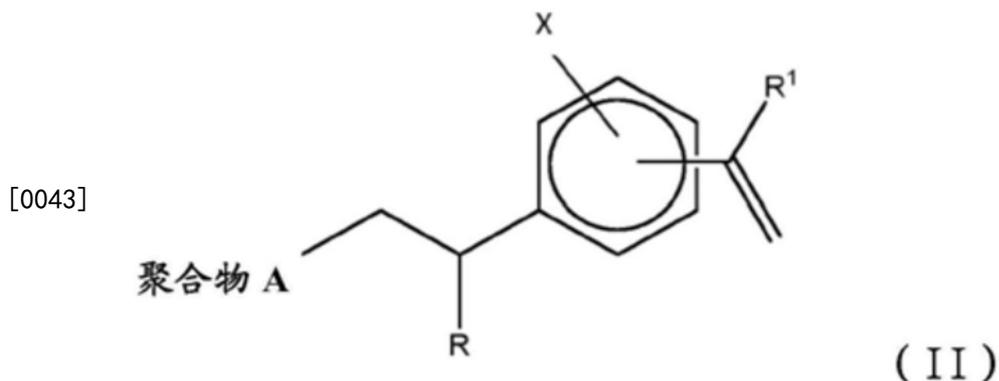
[0038] 优选地,结合到聚合物B上的芳环取代基位于结合到聚合物A上的芳环取代基的间位。

[0039] 可通过下述步骤,制备本发明的嵌段共聚物:

[0040] a) 在第一步中,优选在茂金属催化剂体系存在下,聚合乙烯和任选地一种或多种比乙烯高级的1-烯烃共聚单体,例如C₂至C₈烯烃,尤其己烯和辛烯以形成聚合物A,其是由烯属结构单元组成的链,任选地带有来源于1-烯烃共聚单体(一种或多种)的侧烷基,该反应是在反应容器中,在式(I)的化合物存在下进行的:



[0042] 在反应容器中其中,在该反应过程中,化合物(I)末端并入到聚合物A上,从而导致形成式(II)的末端不饱和中间体:



[0044] b) 在任选的第二步中,从第一步的反应混合物中回收中间体(II);和

[0045] c) 在第三步中,在随后的自由基聚合反应中,使中间体(II)在它的末端双键处与选自醋酸乙烯酯,C₁-C₉丙烯酸酯和丙烯酸及其混合物中的单体反应以形成聚合物B。

[0046] 其中R,R¹和X如前定义。

[0047] 任选地可以在氢压力下进行步骤a)以控制聚合物A的特性。

[0048] 在本说明书中,措词“末端”当与聚合物链(或嵌段)相连使用时简单地是指聚合物链(或嵌段)的端部,并且不表达任何另外的机理要求,即,所讨论的链(或者嵌段)端部是聚合反应终止之处的端部。提及“末端地”应当类似来解释。

[0049] 聚合物A可以具有聚烯属结构单元主链,其任选地在该主链中并入了衍生自比乙烯高级的1-烯烃的单元,以使得所得聚合物链保持饱和脂肪族碳原子的未间断序列,1-烯烃残基的残留烷基作为聚合物链的侧接饱和烷基取代基被携带。

[0050] 重要的是聚合物A末端结合到聚合物B上,使得聚合物A暴露以供与它用于其中的聚乙烯或聚对苯二甲酸乙二醇酯相互作用。由此,重要的是聚合物A和聚合物B之间的连接位于聚合物A的聚合物链的端部。

[0051] 为了实现聚合物A和聚合物B之间连接的末端布置,制造所述共聚物的方法对于聚合物A的末端官能化应当是特定的。同样地,重要的是在聚合物A上形成的末端官能化应当具有足够的反应性,以使得聚合物B随后能够在工业上可实践的自由基聚合条件下形成且同时反应性没有高,否则不想要的副反应会发生到显著的程度。

[0052] 优选通过一起茂金属催化聚合乙烯与任选地其他烯烃-1化合物生产本发明嵌段共聚物中的嵌段A,并可根据聚乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯的性质微调嵌段A的结构和分子量。然而,我们优选的是它为基本上直链的且数均分子量(Mn)范围为1000至10,000。这种聚合物的分子量分布Mw/Mn优选为约1至约3,优选约2。

[0053] 优选通过自由基聚合生产嵌段共聚物中的嵌段B。优选嵌段B的分子量(Mn)范围为1000至20,000,优选范围为3000至6000。这种聚合物的分子量分布Mw/Mn范围优选为1.5至3.5,更优选2至3。

[0054] 可通过醋酸乙烯酯或一种或多种C₁-C₉丙烯酸酯或丙烯酸或其混合物的聚合来制备嵌段B。优选是丙烯酸甲酯,丙烯酸丁酯和丙烯酸己酯。

[0055] 可在没有使用锚定涂布剂或粘合剂的情况下,形成本发明聚乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯的可热封层压体。因此,该层压体可不具有因残留溶剂或类似物导致的气味问题。因此,归因于聚烯烃的热密封层的可能的问题,例如烯烃气味和香味组分的吸收得到避免,并确保了优良的芳香保留性能。而且,聚对苯二甲酸乙二醇酯层具有可热密封性。

[0056] 本发明层压体的水蒸气阻挡性能和气体阻挡性能也优良。而且,聚对苯二甲酸乙二醇酯层具有可热密封性。因此,可将该层压体通过热密封,形成为容器或者类似物,和所获得的容器或者类似物在食品或饮料包装材料所要求的长期储存特性方面是优良的。

[0057] 在一个实施方案中,该层压体可包括在具有聚对苯二甲酸乙二醇酯层的两个表面上提供的聚乙烯层。在这一实施方案中,聚乙烯可含有在本发明中使用的嵌段共聚物,或者聚对苯二甲酸乙二醇酯的两层可含有该嵌段共聚物。这一层压体尤其可用于层压到纸张上,以生产包装材料,其中聚对苯二甲酸乙二醇酯层之一可确保层压体粘合到纸张上,和其他层提供可热密封表面以供包装材料的最终密闭。因此,可在聚乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯之间没有使用锚定涂布剂或粘合剂的情况下,层压纸张/聚乙烯/聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0058] 在本发明的另一个实施方案中,可在纸基底的至少一个表面上涂布聚乙烯,和通过熔体挤出层压在聚乙烯表面上涂布含有嵌段共聚物的聚对苯二甲酸乙二醇酯,和再次可在没有插入粘合剂或类似物的情况下生产结实的层压体。

[0059] 本发明中所使用的聚对苯二甲酸乙二醇酯(下文中可称为“PET”)基本上由聚酯组成,所述聚酯通过乙二醇作为二醇组分和对苯二甲酸作为二羧酸组分的脱水缩合形成,且具有连接在一起的酯键。

[0060] 本发明中使用的聚对苯二甲酸乙二醇酯可以是均聚对苯二甲酸乙二醇酯或者由苯二甲酸的混合物形成的共聚物。通过缩聚乙二醇作为二醇组分和对苯二甲酸作为二羧酸组分,形成均聚对苯二甲酸乙二醇酯,且它并没有明确地含有任何其他共聚组分。聚对苯二甲酸乙二醇酯可包括在制备聚对苯二甲酸乙二醇酯过程中作为副产物出现的杂质组分。

[0061] 优选的是,在本发明层压体中使用的聚对苯二甲酸乙二醇酯的特性粘度(IV)范围为0.72至0.88dL/g,尤其0.80至0.83dL/g。若特性粘度低于这一范围则成膜性能可能差,和

特性粘度高于这一范围则可能难以挤出。

[0062] 本发明中所使用的聚对苯二甲酸乙二醇酯可掺入用于膜的配混剂例如防粘连剂, 抗静电剂, 润滑剂, 抗氧剂, 和紫外线吸收剂。

[0063] 本发明中所使用的聚乙烯可以是任何商业聚乙烯例如高密度聚乙烯 (HDPE), 中密度聚乙烯 (MDPE), 低密度聚乙烯 (LDPE), 和线性低密度聚乙烯 (LLDPE)。尤其当层压体将进一步粘结到纸张上时, 优选使用中密度聚乙烯, 低密度聚乙烯或线性低密度聚乙烯, 因为它们容易层压到纸基底上。

[0064] 没有限制聚乙烯层的厚度, 但一般地优选厚度为10至60 μm 。

[0065] 本发明的层压体包括具有可热密封性的聚对苯二甲酸乙二醇酯表面。因此, 可在没有添加进一步的聚乙烯层情况下, 通过热密封聚对苯二甲酸乙二醇酯表面到彼此上, 将层压体形成为预定形状。此外, 可粘结聚对苯二甲酸乙二醇酯到其他基底, 例如纸张上。许多包装材料含有铝箔层, 以提供阻挡性能。认为本发明可以使用聚对苯二甲酸乙二醇酯来替代铝, 以获得所需的阻挡性能, 它还改进包装材料的可回收性。

[0066] 在包括纸基底的情况下, 可在层压体中使用任何常规的纸基底, 在纸容器中常规地使用的纸板全部可以使用。例如, 可使用白卡纸, 杯子原料原纸 (cup stock base paper), 马尼拉纸板, 硬纸板, 和合成纸。没有限制所使用的原纸或纸板的基重, 但优选范围为180至500 g/m^2 。若基重小于这一范围, 则所得容器的机械强度可能不如使用在这一范围内的纸张所获得的机械强度。另一方面, 若基重大于这一范围, 则所得容器可能太重, 以致于它的处理能力和可成形性差。

[0067] 本发明的层压体并不受限于两层或三层聚乙烯/聚对苯二甲酸乙二醇酯层或者三层纸张/聚乙烯/聚对苯二甲酸乙二醇酯。例如, 聚乙烯也可涂布在纸张的其他表面上。可任性地取决于应用, 选择应当添加的额外的层的选择。

[0068] 参考下述实施例, 阐述本发明。

[0069] 实施例1

[0070] 所使用的物质

[0071] 聚对苯二甲酸乙二醇酯Ramapet 180, 一种对苯二甲酸, 间苯二甲酸和单-乙二醇的共聚物, 其获自Informa Venturer, 特性粘度为 0.80 ± 0.02 , 密度 (D 1505) 为 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$, 结晶峰值熔点 (D 3418) 为 $245 \pm 5^\circ\text{C}$, 玻璃化转变温度 (D 3418) 为 $78 \pm 2^\circ\text{C}$ (称为PET)。

[0072] 低密度聚乙烯LDPC 3020K, 其获自Lyondell Basell, 熔体流动速率 ($190^\circ\text{C}/2.16\text{Kg}$) 为 $4\text{g}/10\text{min}$, 密度为 $0.928\text{g}/\text{cm}^3$, 维卡软化点 (A/50N) 为 97°C , DSC熔点为 114°C (称为LDPE)。

[0073] 称为BCX26和Polarfin PRP027的 (本发明的) 实验嵌段共聚物是聚乙烯-嵌段-聚(醋酸乙烯酯), PE-b-PVAc, 一种由末端连接到通过溶液相核磁共振 (NMR) 色谱法测量的约20个单体单元 ($1700M_n$) 的聚(醋酸乙烯酯) (PVAc) 嵌段上的通过高温凝胶渗透色谱法测定的数均分子量 (M_n) 为3200和分散性为2的聚乙烯嵌段组成的嵌段共聚物。

[0074] 在1加仑反应器内, 以半间歇模式, 通过进料视需要的乙烯, 以维持恒定的反应器压力, 生产制备BCX26所使用的聚乙烯。视需要泵送催化剂 (在甲苯内的二环戊二烯基二氯化锆 Cp_2ZrCl_2), 以维持接近乙烯流量计10slpm设置值100%的乙烯吸收。人工控制反应器温度为近 90°C 。贯穿试验过程中保持恒定的0.4slpm的氢气进料速率。贯穿试验过程中, 在

20,40,60,90,120,和150分钟处,周期性收集液体样品(50-100克)。在每一液体样品之前两分钟收集气体样品(1升)。

[0075] 使用聚乙烯如下所述制造PE-b-PVAc嵌段共聚物,使PE与二异丙基苯催化反应,生产PE-DIB。与X mL甲苯一起,添加PE-DIB(X g)到1L反应器中。打开顶部搅拌器并设定为500rpm。

[0076] 将醋酸乙烯酯(VAc)单体(X mL)加入到滴液漏斗中。

[0077] 反应器和滴液漏斗用N₂吹扫30分钟。

[0078] 在单独的圆底烧瓶中,将VAc单体(X mL)和过氧化苯甲酰(BP)原料溶液(在X mL甲苯中的X g的BP)用N₂吹扫30分钟。

[0079] 在吹扫体系的同时,加热反应器到110°C。

[0080] 在吹扫之后,使用脱气注射器,将VAc转移到反应器内的PE-DIB/甲苯溶液中。这引起内部温度下降到94°C。

[0081] 将X mL的BP溶液加入到脱气的50mL注射器中,并置于注射泵上。

[0082] 同时开始从注射泵和滴液漏斗中添加。进料速率:VAc=X mL/hr,BP=X mL/hr。

[0083] 在2小时内添加这两种溶液到反应器中,和一旦完成则在110°C下加热反应另外1小时。

[0084] 使用旋转蒸发器去除挥发物留下约200mL浆液,将其加热到100°C,并在2L搅拌的乙醇内沉淀。静置沉淀,倾析掉过量溶剂并使用过滤以得到PE-b-PVAc嵌段共聚物。从过滤器中收集固体,并在真空烘箱内干燥过夜,去除任何残留的溶剂。

[0085] 在挤出机内在约180°C下配混本发明的材料与LDPE。然后从由三个温度区间组成的挤出机从三层吹胀薄膜模头中挤出该材料。(试验2)。比较该材料与不具有本发明材料的类似材料(试验1)。

[0086] 里层是配混的LDPE层和中间层与外层是PET层。

[0087] 各层如下所述。

[0088]

试验编号	里层	中间层	外层
1	LDPE	PET	PET
2	LDPE+10%BCX	PET	PET

[0089] 挤出条件是:

[0090]

	里层(°C)	中间层(°C)	外层(°C)
进料区	40	未受控制	65
第2区	160	240	230
第3区	190	270	270
第4区	190	270	270
接合器	190	270	270
第1模头区			250
第2模头区			250
螺杆速度(RPM)	40	20	20

[0091] 引出速度(m/min)为6.5。

[0092]	试验编号	里层(巴)	中间层(巴)	外层(巴)
	1	80	46	46
	2	52	37	45

[0093] 通过评估从PET中间层中剥离LDPE里层所要求的力,测定层间粘合。

[0094] 切割30mm宽的薄膜长条,形成样片以供使用剥离试验评估粘合性。

[0095] 在“膜泡”处打开薄膜,生产薄膜的单层。在测试之前人工开始PET/LDPE界面处的脱层,以便提供部分样片进入到夹钳内。这一脱层牵涉在加热至85℃的水内浸渍每一试验长条的端部,并浸渍端部3-4cm数分钟,取出,在薄膜平面内在两个方向上经受张力并再浸渍。

[0096] 剥离试验结果如下所述。

[0097]	力(N)	试验1	试验2
		0.06	1.2
		0.04	1.3
		0.04	1.4
		0.04	1.7
		0.03	1.3
		0.04	1.2
		0.06	1.2
			1.5
			1.2
			1.2
	平均(N)	0.04	1.32

[0098] 记录发生稳态剥离的区域并用作结果。这些区域是当脱层稳定和薄膜没有在自身上卷曲或者折叠时的部分试验。

[0099] 在试验2中,剥离所要求的力显著较大,结果在所示的剥离试验过程中,通过LDPE层内的应力变白引起LDPE层内塑性变形。

[0100] 实施例2

[0101] 将40g如实施例1制备的通过NMR测定的数均分子量为1650的聚乙烯二异丙基苯反应物与300ml甲苯一起进料到配备有水冷凝器和氮气鼓泡器的反应器内。加热反应器到100℃,并用N₂吹扫30分钟。将5.76g的V601引发剂(0.0250mol, 2eq.)溶解在50ml甲苯中吹扫30分钟。同样吹扫170ml丙烯酸甲酯(密度=0.956g/ml, 1.89mol, 150eq.) 30分钟。将引发剂溶液和单体溶液转移到分别设定至50ml/小时和170ml/小时传输速率的注射器中。使反应器保持在氮气氛围下,并开启注射泵,保持反应1小时。在1小时之后,打开回流分开头(reflux divider tap),并升温,脱去甲苯和未反应的单体。1小时之后,从反应器中倾倒入甲苯/聚合物混合物(275ml总体积)。然后在1.25升甲苯(抗溶剂比为4.5:1)内沉淀聚合物。使样品静置过夜。倾析掉甲醇的顶部透明层。添加750ml新鲜甲醇,搅拌1小时,并静置过夜。倾析掉甲苯顶层,并将产物转移到1升旋转蒸发器中,且蒸发至干。然后在真空烘箱内干燥产物过夜,并分析,且通过NMR发现分子量为5750。

[0102] 在1%, 5%和10%的嵌段共聚物下,配混该产物与线性低密度聚乙烯,并在Haake

薄膜生产线上吹胀成薄膜。薄膜的吹胀参数如下所述。

[0103] 螺杆速度:30rpm

[0104] 引出:300单位

[0105] 空气吹过时间:1分钟

[0106] 空气吹过量:1L/min

[0107] 卷起薄膜,使得第一部分的挤出物在卷的中间,和最后部分在卷的最外面部分。

[0108] 使用小型白色压机,将薄膜样品粘附到聚酯膜Melinex的片材上。在热板中预热薄膜样品20秒,之后施加10吨压力2分钟20秒。对于每一批次生产若干粘结到Melinex上的薄膜样品。

[0109] 切割压塑样品成40mm宽的长条。人工开启两种组分之间的脱层,并将这两部分进料到配有50N负载池的拉伸测试设备Lloyds LR50k的夹钳内。

[0110] 在100mm/min下进行剥离测试。表3中给出这些样品的结果。

[0111] 表3在Melinex聚酯膜上LLDPE嵌段共聚物共混物的剥离试验结果

样品	剥离试验 (N/40mm)			
	LLDPE	LLDPE+1% 嵌段 共聚物	LLDPE+5%嵌 段共聚物	LLDPE+10%嵌 段共聚物
1	0.4	1.5	4	6.5*
2	0.6	2.0	4	6.5*
[0112] 3	0.4	1.8	5	7*
4	0.45	2.0	5	7*
5	0.45	1.8	5	
6	0.5	1.8	5	
7			5	
平均	0.5	1.8	4.7	6.8*

[0113] *在测试过程中,拉伸含有10%嵌段共聚物的薄膜样品。这表明对Melinex的粘合大于薄膜的拉伸强度。因此薄膜的剥离强度大于所测量的7N/40mm。